

Tfy-125.312 Polymeerifysiikka

Tentti

12.5. 2003

1. Polymeerien konformaatioita kuvaavat mallit:

a) Oletetaan polymeeriketjun muodostuvan n :stä segmentistä, jonka kunkin pituus on l . Johda ketjun päätepisteiden välinen etäisyys, jos ei oleteta mitään rajoituksia peräkkäisten segmenttien suunnille (3p).

b) Kuvaa eri malleja (aloittamalla yksinkertaisimmasta) miten voit "korjata" ylläolevaa mallia paremmin kuvaamaan todellisia polymeereja (esim hiili-hiiliketjua). Tähän ei tarvita matemaattisia johtoja, mutta perustele mallisi (käyttäen sidoskulmia, torsioenergioita jne.) (2p).

c) Lopulta voit kuvata miten lämpötila vaikuttaa trans- ja gauche tilojen populaatioihin ja sitä kautta koko ketjun konformaatioon (1p).

2. Tarkastellaan polymeerin ja liuottimen seoksen faasikäyttäytymistä.

Polymeerin segmenttien lukumäärä N_1 (=polymerointiaste), tilavuusosuus ϕ_1 . Vastaavasti liuottimelle $N_2=1$ (siis oligomeerinen), ja tilavuusosuus $\phi_2=1-\phi_1$. Flory-Huggins-malli antaa Gibbsin sekoitusenergialle segmenttiä kohti:

$$\frac{\Delta g_{mix}}{kT} = \frac{\phi_1}{N_1} \ln \phi_1 + (1 - \phi_1) \ln(1 - \phi_1) + \chi(T)\phi_1(1 - \phi_1)$$

jossa χ = Flory-Huggins parametri. Jos $\chi \approx 1/T$ (kuten se usein on), hahmottele faasidiagrammi: faasierottunut alue, metastabiili alue ja liuennut alue. Perustele ne sekoitusenergian avulla (riittää kvalitatiivinen Δg :n hahmottelu eri alueissa ja sen avulla pohdiskelu).

3. Nestekide polymeerit

a) Selitä lyotrooppinen ja thermotrooppinen nestekide. Millainen on nemaattinen, smektinen, ja diskootinen nestekiderakenne? (2p)

b) Miten nestekidetransitio lämpötila voidaan määrittää? kerro pari menetelmää (2p)

c) Kuinka nestekide transitiolämpötilaan vaikuttavat (jäykän yksikön "aspect ratio", "spacer length", erilaiset sivuryhmät - bulky groups or flexible sidechains, toistoyksiköiden väliset vuorovaikutukset... Perustele lyhyesti. (2p)

4. Ideaalisista kumeista

Oletetaan että elastomeerille vapaa energia muodonmuutoksessa $\Delta G = 1/2 nkT (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)$. Oletetaan 1-dimensionaalinen muodonmuutos $\lambda_1 = \lambda$. Johda miten todellinen jännitys riippuu venymästä pienellä muodonmuutoksella $\epsilon = \Delta L/L_0$. Vihje: voima $f = d(\Delta G)/dL$.